



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11349634 A**(43) Date of publication of application: **21 . 12 . 99**

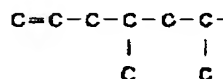
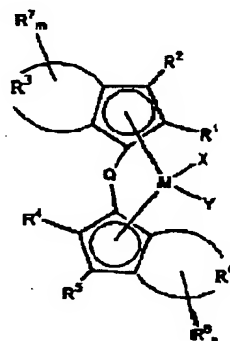
(51) Int. Cl

C08F 10/06
C08F 4/642(21) Application number: **10157179**(22) Date of filing: **05 . 06 . 98**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICAL CORP**(72) Inventor: **MORI TERUO**
SUGANO TOSHIHIKO
KASHIMOTO MASAMI**(54) PROPYLENE POLYMER****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a propylene polymer having isotactic regularity enough to retain rigidity and heat resistance, wherein the rate of meso-racemic-racemic-meso bonded parts of a sequence composed of five head-to-tail bonded propylene units, the weight-average molecular weight, and the total of 2,1- and 3,1-different bonds are specified.

SOLUTION: Propylene is polymerized in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) a transition metal compound of formula I, (B) an aluminumoxy compound, at least one substance selected among an ionic compound which reacts with component A to form a cation, or the like and optionally, a microparticulate support and an organoaluminum compound to obtain a polymer in which the rate of meso-racemic-racemic-meso bonds of a sequence of five head-to-tail bonded propylene units is 9 mol.% or below as measured by C-NMR, either terminal of the propylene polymer contains a 1-propenyl group of formula II, the weight-average molecular weight is 1,000-1,000,000, and the total of 2,1- and 3,1-different bonds is 0.1 mol.% or below.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349634

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 10/06
4/642

識別記号

F I

C 0 8 F 10/06
4/642

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157179

(22) 出願日 平成10年(1998)6月5日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 森 輝雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 菅野 利彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 榎本 雅美

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体

(57) 【要約】

【課題】 通常のオレフィン重合触媒で重合可能なように、末端がビニル構造を有するプロピレン重合体であり、しかも剛性や耐熱性を保持する程度のアイソタクチック規則性を有するプロピレン重合体の提供。

【解決手段】 下記の条件 (A)、(B)、(C) およ

(B) プロピレン重合体の片方の末端が $C=C-C-C-C-C-$ で示される 1



ープロベニル基を有すること、

(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 M_w が 1000~100

び (D) を充足することを特徴とする、プロピレン重合体。

(A) ^{13}C -NMR で測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位 5 連鎖部のメソーラセミーラセミーメソ連鎖の割合が 9 モル% 以下であること、

0000 の範囲であること、(D) 2, 1-および 1, 3-の異種結合の合計が 0. 1 モル% 以下であること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) を充足することを特徴とする、プロピレン重合*

(B) プロピレン重合体の片方の末端が $C=C-C-C-C-C-$ で示される1

ープロペニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 M_w が1,000~1,000,000の範囲であること、(D) 2,1-および1,3-の異種結合の合計が0.1モル%以下であること。

【請求項2】 下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) を充足し、末端プロペニル基を有するプロピレン※

(B) プロピレン重合体の片方の末端が $C=C-C-C-C-C-$ で示される1

ープロペニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 M_w が1,000~1,000,000の範囲であること、(D) 2,1-および1,3-の異種結合の合計が0.1モル%以下であること。

【請求項3】 下記の必須触媒成分 (A) および (B) と、必要に応じて任意成分 (C) および/または任意成分 (D) を含有する α -オレフィン重合用触媒でえられた請求項1記載のプロピレン重合体

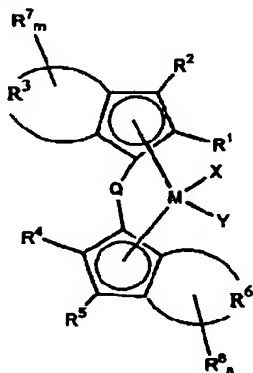
触媒成分 (A) 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物

触媒成分 (B) アルミニウムオキシ化合物、成分 (A) と反応して成分 (A) をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物、ルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物、および無機珪酸塩、からなる群より選ばれた一種以上の物質

任意成分 (C) 微粒子担体

任意成分 (D) 有機アルミニウム化合物

【化1】



[I]

(一般式 [I] 中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基または炭素数1~18のケイ素含有炭化水素基であり、 R^3 、 R^6 はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対

* 体。(A) ^{13}C -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソ-ラセ-ラセ-メソ連鎖の割合が9モル%以下であること、



※ンポリマーが、末端イソプテニル基を有するプロピレンポリマーに対して35%以上含有されてなることを特徴とするプロピレン重合体。(A) ^{13}C -NMRで測定した、頭-尾結合からなるプロピレン単位5連鎖部のメソ-ラセ-メソ連鎖の割合が9モル%以下であること、



★して縮合環を形成する2価の炭素数3~10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基、を示す。 m 、 n はそれぞれ独立に0~20の整数を示す。 Q は二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。 X および Y はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1~20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1~20の窒素含有炭化水素基を示し、 M は周期律表3~6族遷移金属を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアイソタクチックトリアド分率が高く、特定量の末端構造を有する新規なプロピレン重合体に関するものである。詳しくは、末端にビニル基を有するアイソタクチックなプロピレン重合体に関するものである。本発明の重合体は、チーグラナッタ触媒で重合可能な立体規則性を有するマクロマーとして利用が可能である他、末端を変性することにより相容化剤や接着性や塗装性等に優れた特殊機能を有するポリプロピレンとして利用が可能である。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン重合体は、剛性、耐熱性、成

形性、透明性、耐薬品性に優れるという特徴が注目されて、各種工業用材料、各種容器、日用品、フィルムおよび繊維などの種々の用途で広く使用されている。従来のプロピレン重合体は分子量を調節するために水素を用いることが多く末端は飽和炭化水素基となっている。一方、メタロセン触媒の出現により低分子量の立体規則性プロピレン重合体を得られるようになったが、その末端はβ水素引き抜きによるイソプテニル構造を有するため、チーグラナタック触媒やメタロセン触媒等のオレフィン重合触媒に対するマクロマーとしての利用には適さない。

【0003】一方、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いると、末端ビニル基を有する低重合体の生成が報告されている。（特開平 8 - 1 0 9 2 1 4 公報）しかしながらこの触媒系で得られる重合体は分子量が低い液状の低重合体であり、立体規則性の無いアタクチックな構造のプロピレン重合体であるため、剛性や耐熱性の低いポリマーにしか得られず、汎用的に利用されているアイソタクチックな立体規則性を有し、しかも末端ビニル基を有するプロピレン重合体の開発が望まれている。

【0004】

*

(B) プロピレン重合体の片方の末端が $C=C-C-C-C-C-$ で示される 1



ープロペニル基を含有すること、(C) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 M_w が 1, 000 ~ 1, 000, 000 の範囲であること、(D) 2, 1-および 1, 3-の異種結合の合計が 0. 1 モル%以下であること。

【0007】

【発明の実施の形態】 <プロピレン重合体> 本発明によるプロピレン重合体は、 ^{13}C -NMR で測定した、頭一尾結合からなるプロピレン単位 5 連鎖部のメソーラセミーラセミーメソ連鎖の割合が 9 モル%以下、好ましくは 7. 5 モル%以下のものである。なお、メソーラセミーラセミーメソ連鎖を以下 $m r r m$ と表記する。

【0008】ここで、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定方法は、次の通りである。 ^{13}C -NMR スペクトルは 10 mmΦ NMR 用測定用サンプル管の中で 50 ~ 500 mg の試料を o -ジクロロベンゼン約 2. 0 ml にロック溶媒である重水素化ベンゼン約 0. 5 ml を加えた溶媒中で完全に溶解させた後、130℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。デカップリングにはワルツ 16 を使った。測定条件は、フリップアングル 65°、パルス間隔 5 T_1 以上 (T_1 はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値) を選択した。プロピレン重合体においてメチレン基およびメチン基の T_1 はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は※

* 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、通常のオレフィン重合触媒で重合可能なように、末端がビニル構造を有するプロピレン重合体であり、しかも剛性や耐熱性を保持する程度のアイソタクチック規則性を有するプロピレン重合体の創成を目的として検討した結果見いだされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、アイソタクチックトリアド分率が高く、特定の末端構造を有する新規なプロピレン重合体を提供することを目的とするものであって、下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) の特徴を有するプロピレン重合体が剛性、耐熱性、成形性、光沢に優れると共に、オレフィン触媒に対する重合性が期待されるという知見に基づくものである。

【0006】したがって、本発明によるプロピレン重合体は、下記の条件 (A)、(B)、(C) および (D) を充足することを特徴とするものである。(A) ^{13}C -NMR で測定した、頭一尾結合からなるプロピレン単位 5 連鎖部のメソーラセミーラセミーメソ連鎖の割合が 9 モル%以下であること、

※ 99%以上である。観測周波数は 124 MHz 以上を用い、デジタル分解能は 0. 008 ppm 以下（すなわち、観測周波数 125 MHz においてはアキュジション時間が 1 秒以上）を用いた。

30 【0009】ケミカルシフトは頭一尾結合しメチル基の分岐の方向が同一であるプロピレン単位 5 連鎖の第 3 単位目のメチル基を 21. 8 ppm として設定し、他の炭素シグナルのケミカルシフトはこれを基準とした。この基準では、PPPPP (mmmm) および PPPP (mmmr) で示されるプロピレン単位 5 連鎖中の第 2 単位目のメチル基に基づくシグナルは 21. 44 ~ 22. 10 ppm の範囲に、PPPPP (mmrr) で示されるプロピレン単位 5 連鎖中の第 2 単位目のメチル基に基づくシグナルは 20. 94 ~ 21. 14 ppm の範囲に、PPPPP (mrrm) で示されるプロピレン単位 5 連鎖中の第 2 単位目のメチル基に基づくシグナルは 19. 70 ~ 20. 04 ppm の範囲に現れる。ここで、プロピレン単位 5 連鎖部の PPPP (mrrm) の割合を示す [mrrm] の上限値は下記の式で示される。本発明の重合体は [mrrm] が 9% 以下、好ましくは 7. 5% 以下であることが発明の条件 (A) である。

【0010】

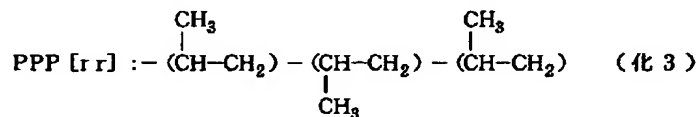
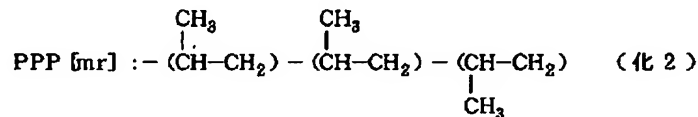
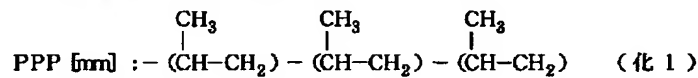
【数 1】

$$[mrrm] = I(mrrm) / \{ I50(mmmm) + I(mmmr) + I \}$$

$$(mmrr) + I(mrrm) - I(2, 1) \quad (式1)$$

$$I(2, 1) = (1/4) \{A① + A② + A③ + A④\} \quad (式2)$$

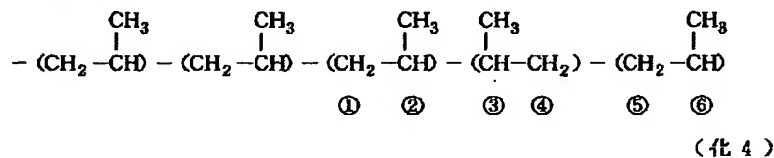
【0011】この(式1)において、 $I(mmmm)$ 、 $I(mmmr)$ 、 $I(mmrr)$ 、 $I(mrrm)$ はそれぞれのプロピレン単位5連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくシグナルの積分値である。式(2)のA①、A②、A③、A④はそれぞれ、部分構造(I)に由来する。
 * 42.3ppm、38.6ppm、36.0ppm、35.9ppmのシグナルの積分値である。なお、mあるいはrの構造および部分構造は次式で示される。
 【0012】
 【化2】



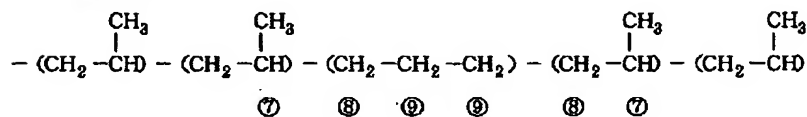
【0013】

【化3】

構造(I)



構造(II)



【0014】プロピレン重合体はmm、mrの結合の他に上記構造(I)、構造(II)として示すようにプロピレンの挿入が逆転した構造を有することがある。このような部分構造は、プロピレン重合体の重合時に発生する位置不規則性が原因と考えられている。プロピレンモノマーは、通常、メチレン側が触媒中心金属側と結合する1, 2-挿入であるが、稀に2, 1-挿入あるいは1, 3-挿入することがある。2, 1-挿入で重合されたモノマーはポリマー鎖中において(化4)の部分構造(I)で表される位置不規則単位を形成する。また、1, 3-挿入で重合されたモノマーはポリマー鎖中において(化5)の部分構造(II)で表される位置不規則単位※

※位を形成する。

【0015】本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は次の式で表される。ところで、部分構造(II)では1, 3-挿入の結果、メチル基が1個相当分消失している。ところで、本発明のプロピレン重合体はプロピレンの2, 1-挿入および1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む前記部分構造(I)および(II)が0.1モル%以下であることという特徴が条件(D)である。各種定義の数値は以下のように定量するものとする。

【0016】

【数2】

$$\text{mm(\%)} = \frac{\text{メチル基(21.1~21.8ppm)の面積} - 3X \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6}}{\Sigma \text{ICH}_3 - 4X \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)}{6} - \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)}{3}}$$

(式3)

【0017】この式において、 ΣICH_3 は全メチル基（19~22 ppm）の面積を示す。また、A①、A②、A③、A④、A⑤、A⑥、A⑦、A⑧およびA⑨は、それぞれ42.3 ppm、35.9 ppm、38.6 ppm、30.6 ppm、36.0 ppm、31.5 ppm、31.0 ppm、37.2 ppm、27.4 p *

* ppmの面積であり、部分構造（I）および（II）中で示した炭素の存在比を示す。また、全プロピレン挿入に対する2，1-挿入したプロピレンの割合、1，3-挿入したプロピレンの割合は下記の式で計算される。

【0018】

【数3】

$$\text{2,1-挿入割合(\%)} = \frac{(A①+A②+A③+A④+A⑤+A⑥)/6}{27\sim48\text{ppmの積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式4)

$$\text{1,3-挿入割合(\%)} = \frac{(A⑦+A⑧+A⑨)/6}{27\sim48\text{ppmの積分の和}} \times 1000 \times 1/5$$

(式5)

【0019】本発明によるプロピレン重合体は、実質的にプロピレンのホモポリマーであるが、プロピレン挿入形態に関する条件（A）および（B）が充足されるかぎり、少量のプロピレン以外の α -オレフィン（エチレンを包含する）、例えばプロピレンに対して6.0モル%までの量の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。

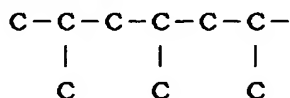
【0020】末端構造は、 ^{13}C -NMRおよび ^1H -NMR ※

※MRで決定する。プロピレンのホモポリマーには（化1）~（化13）の構造が含まれるが、1-プロペニル末端（化11）は特徴的な ^{13}C -NMR信号、 δ 115.5（1位）、 δ 137.5（2位）、 δ 41.5（3位）により存否を判定できる。各末端の構造は以下のように定義する。

【0021】

【化4】

ジメチル末端

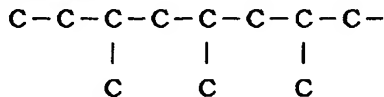


(化6)

【0022】

【化5】

エチル末端

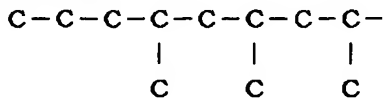


(化7)

【0023】

【化6】

プロピル末端

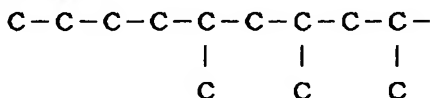


(化8)

【0024】

【化7】

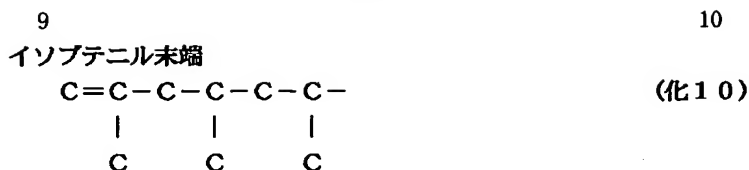
ブチル末端



(化9)

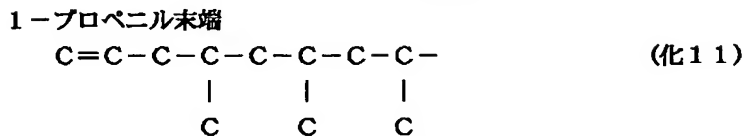
【0025】

【化8】



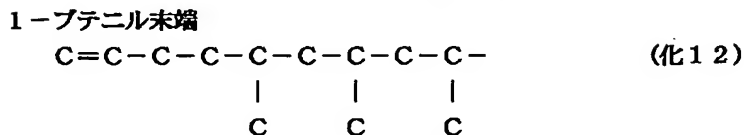
【0026】

【化9】



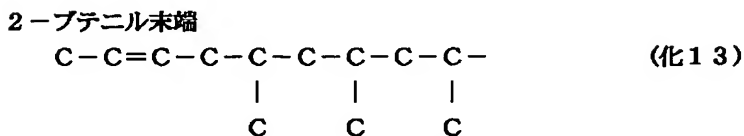
【0027】

【化10】



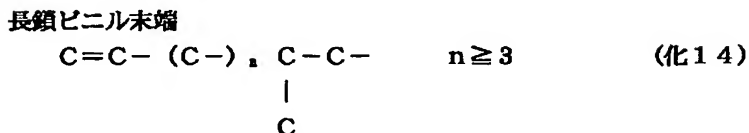
【0028】

【化11】



【0029】

【化12】



【0030】この際¹³C-NMRスペクトルによる各種末端の信号の帰属は、1-プロペニル末端(化11)に特徴的な信号が、 δ 115.5(1位)、 δ 137.5(2位)、 δ 41.5(3位)、 δ 30.9(4位)であり、イソブテニル末端(化10)に特徴的な信号が、 δ 111.5(1位)、 δ 144.7(2位)、 δ 22.5(2位メチル)であり、プロピル末端(化8)に特徴的な信号が、 δ 14.4(1位)、 δ 20.2(2位)、 δ 39.8(3位)、 δ 30.7(4位)であり、ジメチル末端(化6)に特徴的な信号が、 δ 22.6(1位)、 δ 23.7(1位)、 δ 25.9(2位)である。イソブテニル末端(化10)に特徴的な信号の帰属は文献5から、プロピル末端(化8)に特徴的な信号の帰属は文献6から行った。1-プロペニル末端(化11)に特徴的な信号の帰属は、文献1で帰属されている類似構造化合物4-メチル-1-ヘキセンの末端信号 δ 115.4(1位)、 δ 137.8(2位)、 δ 41.3(3位)との比較から行った。(化11)と類似構造の1-ブテニル末端(化12)および長鎖ビニル末端(化14)との区別は、(化12)および(化14) *

* 4) に特徴的な信号の化学シフトを文献1で帰属されている類似構造化合物の化学シフトから推定することにより行った。(化12)に特徴的な信号は δ 114.1(1位)、 δ 139.3(2位)、 δ 31.9(3位)と推定し、および長鎖ビニル末端(化14)に特徴的な信号 δ 114.2(1位)、 δ 139.1(2位)、 δ 34.0(3位)と推定した。

【0031】一方¹H-NMRスペクトルでは、1-プロペニル末端(化11)の二重結合水素信号(δ 5.84~5.74、 δ 5.02~4.96)およびイソブテニル末端(化10)の二重結合水素信号(δ 4.78~4.66)が、その他の飽和水素信号(δ 2.60~0.40)から分離して観測される。二重結合水素信号の帰属は文献7で帰属されている類似化合物1-デセンおよび2-メチル-1-のスペクトルから行った。

【0032】1-プロペニル末端(化11)およびイソブテニル末端(化10)のプロピレン単位中のモル%、[1-Pr- Δ]および[i-Bu- Δ]は¹H-NMR積分値に基づき下記の式から求めた。

【0033】

【数4】

$$[1-\text{Pr}-\Delta] = B② / \{ (1/6) (B① + B② + B③ + B④) \} \quad (\text{式6})$$

【0034】

【数5】

$$[i-\text{Bu}-\Delta] = (1/2) B③ / \{ (1/6) (B① + B② + B③ + B④) \} \quad (\text{式7})$$

11

【0035】この式において、B①は飽和水素に由来する2.60～0.40ppmの信号の積分値であり、B②は5.84～5.74ppmの信号の積分値であり、B③は5.02～4.96ppmの信号の積分値であり、B④は4.78～4.66ppmの信号の積分値である。オレフィン構造単位中の1-プロペニル末端(化*

$$[1-Pr-\Delta]_{\text{a}} = B② / \{B② + (1/2)(B③ + B④)\} \quad (\text{式8})$$

【0037】

$$[i-Bu-\Delta]_{\text{a}} = (1/2) B③ / \{B② + (1/2)(B③ + B④)\} \quad (\text{式9})$$

【0038】尚、本発明は、片側の末端が1-プロペニル末端(アリル末端)(化11)である重合体がイソプテニル末端に対して少なくとも35モル%以上存在する※

- 1) Lindeman, L. P. ; Adams, J. Q. Anal. Chem. 43 (1971) 1245
- 2) Couperus, P. A. ; Clague, A. D. H. ; Van Dongen, J. P. C. M. Org. Magn. Reson. 8 (1976) 426
- 3) Zambelli, A. ; Locatelli, P. ; et al. Macromol. 13 (1980) 267-270
(2, 1)
- 4) Grassi, A. ; Zambelli, A. Macromol. 21 (1988) 617-622
(1, 3)
- 5) Zambelli, A. Macromol. 12 (1979) 154
n-propyl, 2-methylene-propenyl (vinylidene)
- 6) Zambelli, A. et al. Macromol. 15 (1982) 211-212
dimethyl (i-propyl)
- 7) Aldrich NMRデータ集

【0039】本発明のプロピレン重合体の分子量はGPCの重量平均で1,000～1,000,000である。好ましくは1,000～400,000、さらに好ましくは1,000～100,000、特に好ましくは1,000～50,000である。用途により好ましい分子量は異なるが、マクロマーとして利用する場合は50,000以下が取り扱い上も分岐の役割としても望ましい。

【0040】＜プロピレン重合体の製造＞本発明によるプロピレン重合体を製造する方法は、上記の物性を満足するプロピレン単独重合体、あるいは6モル%以下のエチレンあるいはプロピレン以外のαオレフィン重合体との共重合体を与えるものであれば、特に限定されない。その中でも、本発明の重合体を製造するのに好適な触媒系は、メタロセン触媒であり、例えば、下記に示すような触媒成分(A)：後述する遷移金属化合物から選ばれる少なくとも1種のメタロセン化合物と、触媒成分(B)：[(B)-1]アルミニウムオキシ化合物、[(B)-2]触媒成分(A)と反応して触媒成分

12

* 11) およびイソプテニル末端(化10)のモル%、
[1-Pr-Δ]_aおよび[i-Bu-Δ]_aは¹H-NMR積分値に基づき下記の式から求めた。

【0036】

【数6】

【数7】

※ことが好ましい。NMR帰属に関連する文献を以下に列記する。

★ (A) をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、[(B)-3]：珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩、と任意成分

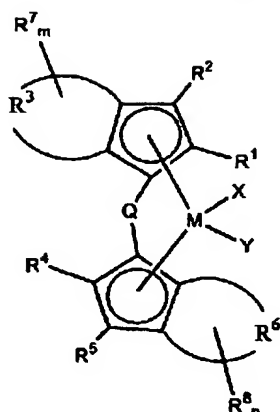
(C)：微粒子担体、および/または任意成分(D)：有機アルミニウム化合物からなる触媒系である。

【0041】本発明による重合体は、好ましくは前記触媒の存在下にプロピレンを重合あるいはプロピレンとエチレンあるいはプロピレン以外のαオレフィンとを共重合させることによって得られる。

【0042】〈触媒成分(A)〉まず、本発明の重合体を提供可能な触媒成分(A)の遷移金属化合物の例について説明する。尚、本発明の重合体を得られる限り、触媒成分(A)はこの例示に限定されず任意であることは言うまでもない。触媒成分(A)は、下記一般式[I]で表される遷移金属化合物が代表例である。

【0043】

【化13】



[I]

【0044】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基であり、 R^3 、 R^6 はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対して縮合環を形成する2価の炭素数3～10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。好ましくは R^3 および R^6 少なくとも一方は、炭素数5～10である。このうち、 R^1 、 R^4 の基は分岐を有する炭化水素が好ましく、さらに好ましくはイソプロピル基である。 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素、窒素含有炭化水素、燐含有炭化水素、を示す。 m 、 n はそれぞれ独立に0～20の整数を示す。 Q は二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。 X および Y はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を示し、 M は周期律表3～6族遷移金属を示す。)

【0045】本発明に係わる一般式[I]で表される遷移金属化合物は、置換基 R^1 、 R^2 、および R^3 を有する五員環配位子と、置換基 R^4 、 R^5 、および R^6 を有する五員環配位子が基 Q を介して相対位置の観点において M 、 X 、および Y を含む平面に関して非対称である化合物、および対称である化合物を含む。ただし高活性、高分子量、かつ高融点の α -オレフィン重合体の製造を行うためには、置換基 R^1 、 R^2 、および R^3 を有する五員環配位子と、置換基 R^4 、 R^5 、および R^6 を有す

る五員環配位子が基 Q を介して相対位置の観点において M 、 X 、および Y を含む平面に関して非対称である、換言すれば M 、 X 及び Y を含む平面を挟んで対向する二つの五員環配位子が該平面に関して実体と鏡像の関係にない化合物を使用する。

【0046】 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は上記したように、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基である。さらに詳しくは、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に、(イ)水素原子、(ロ)炭素数1～10の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル、*trans*-スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル等のアリール基、(ハ)炭素数1～18のケイ素含有炭化水素基、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、 t -ブチルジメチルシリル等のトリアルキルシリル基、トリフェニルシリル等のトリアリールシリル基、ジメチルフェニルシリル等の(アルキル)(アリール)シリル基、ビス(トリメチルシリル)メチル等のアルキルシリルアルキル基である。これらのうち、 R^1 、 R^4 としてはイソプロピル、 t -ブチル、シクロプロピル、フェニル、シクロペンチル、等の炭素数1～10までの炭化水素基であることが好ましく、 R^2 、 R^5 としては水素原子が好ましい。

【0047】 R^3 、 R^6 はそれぞれ独立に、それが結合する五員環に対して縮合環を形成する2価の炭素数3～10の飽和または不飽和炭化水素基を示す。従って、当該縮合環は5～12員環である。好ましくは R^3 および R^6 の少なくとも一方は、7～12員環からなる縮合環を形成する。この際、当該縮合環の少なくとも一つが7～10員環であることが好ましく、当該縮合環の両方が7～10員環であることがさらに好ましい。

【0048】このような R^3 、および R^6 の具体例を例示すれば下記の通りである。トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン等の2価の飽和炭化水素基、プロペニレン、2-ブテニレン、1, 3-ブタジエニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレン、1-ヘキサニレン、2-ヘキサニレン、3-ヘキサニレン、1, 3-ヘキサジエニレン、1, 4-ヘキサジエニレン、1, 5-ヘキサジエニレン、2, 4-ヘキサジエニレン、2, 5-ヘキサジエニレン、1, 3, 5-ヘキサトリニレン等の2価の不飽和

炭化水素基が挙げられる。これらのうちペンタメチレン、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレン、1, 3, 5-ヘキサトリニレンが好ましく、1, 3-ペンタジエニレン、1, 4-ペンタジエニレンが特に好ましい。

【0049】R⁷、R⁸はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基または、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を示す。さらに詳しくは(イ)炭素数1~20の炭化水素基、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル、*trans*-スチリル等のアリールアルケニル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アセナフチレニル、フェナントレニル、アントラセニル、等のアリール基を挙げることができる。これらのうち、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、シクロプロピル等の炭素数1~4のアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、トリメチルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル等の炭素数6~20のアリール基が好ましい。

【0050】R⁷、R⁸の別の基としては、(ロ)炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基があげられる。ハロゲン化炭化水素基を構成するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基としては例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子を例にすると、フッ素原子が上記の炭素数1~20の炭化水素基の任意の位置に置換した化合物である。具体的にはフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ブロモメチル、ジブロモメチル、トリブロモメチル、ヨードメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 1, 1-テトラフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリフルオロビニル、1, 1-ジフルオロベンジル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロフェニルエチル、*o*-または、*m*-または*p*-フルオロフェニル、*o*-または、*m*-または*p*-クロロフェニル、*o*-または、*m*-または*p*-プロモフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジフルオロフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジクロロフェニル、2,

4, 6-トリフルオロフェニル、2, 4, 6-トリクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、4-フルオロナフチル、4-クロロナフチル、2, 4-ジフルオロナフチル、ヘプタフルオロ- α -ナフチル、ヘプタクロロ- α -ナフチル、*o*-または、*m*-または*p*-トリフルオロメチルフェニル、*o*-または、*m*-または*p*-トリクロロメチルフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジ-トリフルオロメチルフェニル、2, 4-または、3, 5-または、2, 6-または2, 5-ジ-トリクロロメチルフェニル、2, 4, 6-トリ-トリフルオロメチルフェニル、4-トリフルオロメチルナフチル、4-トリクロロメチルナフチル、2, 4-ジ-トリフルオロメチルナフチル基等が挙げられる。これらのうちフッ素化炭化水素基、または塩素化炭化水素基が好ましく、*o*-または、*m*-または*p*-フルオロフェニル基、あるいは*o*-または、*m*-または*p*-クロロフェニル基、あるいは*o*-または、*m*-または*p*-トリフルオロメチルフェニル基が特に好ましい。酸素含有炭化水素基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、エトキシエチル、フリル、メトキシフェニル、メチルセロソルブ基等が例示される。また、窒素含有炭化水素基としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ピリジル、インドリル、カルバゾリル、ジメチルアミノフェニル、キノリル基等が例示される。また燐含有炭化水素基としては、ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ、ジメチルフォスフィノエチル基等が例示される。

【0051】*m*、*n*はそれぞれ独立に0~20の整数を示す。好ましくは、*m*、*n*が0~5である。ここで*m*または*n*が、または*m*と*n*両方が2~20の整数であるときは、複数の基R⁷(R⁸)は互いに同一でも異なっても構わない。また、*m*、*n*、が2以上の時、これらの基が連結して新たな環構造を作っても良い。Qは二つの五員環を結合する、少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するアルキレン基、または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するシリレン基または少なくとも一つの炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基を有するゲルミレン基を示す。炭化水素基を含有する架橋基としては、Qの具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、1, 2-エチレン、1, 3-トリメチレン、1, 4-テトラメチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン等のアルキレン基；(メチル)(フェニル)メチレン、ジフェニルメチレン等のアリールアルキレン基；シリレン基；メチル

シリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ（*n*-プロピル）シリレン、ジ（*i*-プロピル）シリレン、ジ（シクロヘキシル）シリレン等のアルキルシリレン基、メチル（フェニル）シリレン、メチル（トリル）シリレン等の（アルキル）（アリール）シリレン基；ジフェニルシリレン等のアリールシリレン基；テトラメチルジシリレン等のアルキルオリゴシリレン基；ゲルミレン基；上記の2価の炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したアルキルゲルミレン基；（アルキル）（アリール）ゲルミレン基；アリールゲルミレン基などを挙げることが出来る。これらの中では、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、または、炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基が好ましく、アルキルシリレン基、（アルキル）（アリール）シリレン基またはアリールシリレン基が特に好ましい。ハロゲン化炭化水素基を構成するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。具体的には、（フルオロメチル）メチルメチレン、（ジフルオロメチル）メチルメチレン、（トリフルオロメチル）メチルメチレン、（4-フルオロフェニル）メチルメチレン、ジトリフルオロメチルメチレン、1, 2-ジトリフルオロメチルエチレン、（フルオロメチル）メチルシリレン、（クロロメチル）メチルシリレン、ジ（クロロメチル）シリレン、ジ（トリフルオロメチル）シリレン、（1, 1, 1-トリフルオロプロピル）メチルシリレン、（2-フルオロフェニル）メチルシリレン、（3-フルオロフェニル）メチルシリレン、（4-フルオロフェニル）メチルシリレン、（2-クロロフェニル）メチルシリレン、（3-クロロフェニル）メチルシリレン、（4-クロロフェニル）メチルシリレン、（2-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（4-トリフルオロメチルフェニル）メチルシリレン、（3, 5-ジフルオロフェニル）メチルシリレン、（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）メチルシリレン、（4-フルオロフェニル）エチルシリレン、（4-クロロフェニル）エチルシリレン、（4-フルオロフェニル）（クロロメチル）シリレン、ジ（4-フルオロフェニル）シリレン、ジ（4-クロロフェニル）シリレン、および上記シリレン基のケイ素をゲルマニウムに代わったゲルミレン基等を挙げることができる。

【0052】酸素含有炭化水素基を有する架橋基としては、フェノキシメチルシリレン、メトキシフェニルメチ*

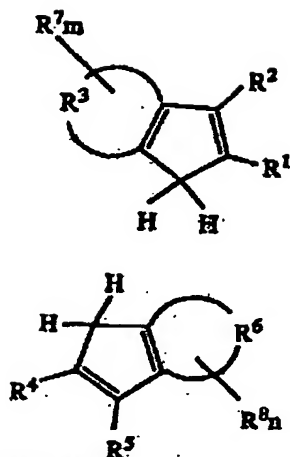
*ルシリレン、エトキシエチルメチルシリレン、ジメトキシフェニルシリレン、ジエトキシエチルシリレン基や、各種置換ゲルミレン基が例示される。窒素含有炭化水素基含有架橋基としては、ジエチルアミノエチルメチルシリレン、ジメチルアミノフェニルメチルシリレン、ジビリジルシリレン、等が例示される。燐含有炭化水素基含有架橋基としては、ジフェニルフォスフィノエチルメチルシリレン、ビス（ジメチルフォスフィノメチル）シリレン基等が例示される。

10 【0053】XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20の酸素含有炭化水素基、アミノ基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を示し、具体的には水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；前記R¹、R²と同様の炭素数1～20の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、シクロプロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、ナフチルメトキシ等のアリールアルコキシ基などの炭素数1～20の酸素含有炭化水素基；アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアリールアミノ基、（メチル）（フェニル）アミノ等の（アルキル）（アリール）アミノ基などの炭素数1～20の窒素含有炭化水素基を挙げることができる。これらのうち、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が好ましく、さらにはハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の窒素含有炭化水素基が好ましく、特に塩素原子、メチル基、*i*-ブチル基、フェニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が好ましい。

40 【0054】Mは周期律表3～6族遷移金属を示し、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムの4族遷移金属、さらに好ましくはジルコニウム、ハフニウムである。本発明に係わる一般式〔I〕で表される遷移金属化合物は、置換基ないし結合の形成に関して合目的な任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路は下記の通りである。なお、H₂R_a、H₂R_bはそれぞれ下記のような構造を示す。

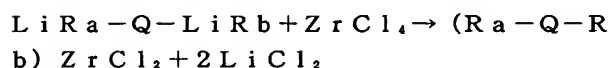
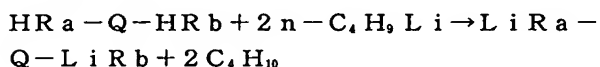
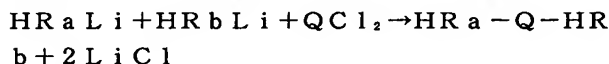
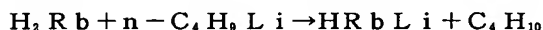
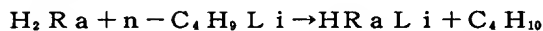
【0055】

【化14】



($R^1 \sim R^8$ 、 n および m は先述と同じ)

【0056】



【0057】また、上記 $HRaLi$ 、 $HRbLi$ の如きシクロペンタジエニル化合物の金属塩の生成は、例えば、ヨーロッパ特許第697418号公報に記載のように、アルキル基やアリール基などの付加反応を伴うような方法で合成しても構わない。具体的には、不活性溶媒中で、アルキルリチウム化合物、アリールリチウム化合物とアズレン化合物を反応させてジヒドロアズレニル化合物のリチウム塩を生成させる。アルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、 i -プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等が使用され、アリールリチウム化合物としてはフェニルリチウム、 p -クロロフェニルリチウム、 p -フルオロフェニルリチウム、 p -トリフルオロメチルフェニルリチウム、ナフチルリチウム等が使用される。また、不活性溶媒としては、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン又はこれらの混合溶媒などが使用される。

【0058】本発明に係わる上記一般式〔I〕で表される遷移金属化合物の非限定的な例として下記のことを挙げるができる。なお、これらの化合物は単に化学的名称のみで指称されているが、その立体構造は本発明という非対称性を持つ化合物と対称性を持つ化合物の双方を意味する。

(1) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(2) ジクロロフェニルメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

20

30

40

50

(H_2Ra)

(H_2Rb)

(3) ジクロロ(4-クロロフェニル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(4) ジクロロジ(クロロメチル)シリレンビス(2-イソプロピル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウムジクロリド

(5) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロペンチル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(6) (4-フルオロフェニル)メチルシリレンビス(2-シクロペンチル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(7) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4Hアズレニル) ジルコニウム

(8) ジクロロ(クロロメチル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4Hアズレニル) ジルコニウム

(9) ジクロロ(4-フルオロフェニル)メチルシリレンビス(2-イソプロピル-4-ナフチル4Hアズレニル) ジルコニウム

(10) ジクロロ(4-クロロフェニル)メチルシリレンビス(2, イソプロピル, 8-メチル-4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(11) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル, 4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(12) ジクロロジメチルシリレンビス(2-シクロブチル, 4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(13) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-ナフチル, 4Hアズレニル) ジルコニウム

(14) ジクロロジメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-アントラセニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(15) ジクロロジエチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(16) ジクロロフェニルメチルシリレンビス(2-イソプロピル, 4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

(17) ジクロロ, 1, 2-エチレンビス(2-イソプロ

ロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム
 (18) ジクロロ、2、3-ブチレンビス(2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム
 (19) ジクロロ、イソプロピリデンビス(2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム
 (20) ジメチル、ジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム
 (21) ジベンジル、ジメチルシリレンビス(2-シクロプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ジルコニウム

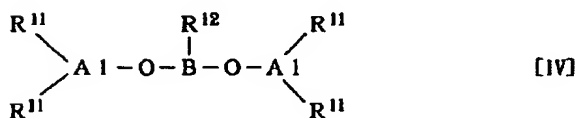
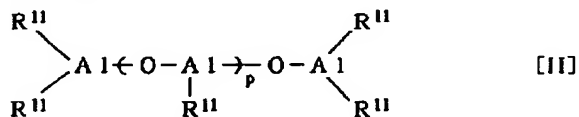
【0059】また、上記のような化合物の、上記一般式【I】におけるX、Y部分をなすジクロリドの一方あるいは両方が水素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、フェニル基、フルオロフェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代わった化合物も例示することができる。また先に例示した化合物の中心金属がジルコニウムの代わりに、イットリウム、ランタン、スカンジウム、チタン、ハフニウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、タングステン、モリブデンに変わった化合物も例示することができる。

【0060】触媒成分(B)

触媒成分(B)は、[(B)-1] アルミニウムオキシ化合物、[(B)-2] 触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、[(B)-3] 珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩である。ルイス酸のあるものは、「触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。従って、「ルイス酸」および「触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。成分[(B)-1] アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記の一般式【II】、【III】または【IV】であらわされる化合物が挙げられる。

【0061】

【化15】



【0062】上記の各一般式中、R^{II}、R^{III}は水素原子、炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素基、好ましくは炭素数1~10、特に好ましくは炭素数1~6の炭化水素残基を示す。また複数あるR^{II}は各々、同一でも異なってもよい。pは0~40、好ましくは2~30の整数を示す。一般式【II】および【III】の化合物は、アルモキサンとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム、または二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、(a) 一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、(b) 二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【0063】上記のアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。上記のアルモキサンは公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法が例示できる。

(a) トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法

(b) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法

(c) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含まれた水分とを反応させる方法

(d) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法

(e) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムと水和物、と加熱反応させる方法

(f) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法

(g) メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法

(h) ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、-40~40℃位の温度条件下トリメチルアルミニウムと反応させる方法

【0064】反応に使用される水の量は、トリメチルアルミニウムに対してモル比で通常0.5~1.5である。上記の方法で得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。一般式

ン種に対して対アニオンとなる成分（一般には非配位の成分）である。Zとしては、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられ、具体的には次の化合物が挙げられる。

【0070】(a) テトラフェニルハウ素、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ハウ素、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ハウ素、テトラキス(3, 5-ジ(t-ブチル)フェニル)ハウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ハウ素など

(b) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3, 5-ジ(t-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムなど

10 ウ素、テトラキス（3，5－ジ（t－ブチル）フェニル）ホウ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素など

(c) テトラフェニルガリウム、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ガリウム、テトラキス (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (3, 5-ジ (t-ブチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ガリウムなど

(c) テトラフェニルガリウム、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ガリウム、テトラキス (3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (3, 5-ジ (t-ブチル) フェニル) ガリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ガリウムなど

(d) テトラフェニルリン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）リンなど (e) テトラフェニルヒ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ヒ素など (f) テトラフェニルアンチモン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アンチモンなど

(d) テトラフェニルリン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）リンなど (e) テトラフェニルヒ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ヒ素など (f) テトラフェニルアンチモン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アンチモンなど

30 (g) デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等

【００７１】また、ルイス酸、特に触媒成分（Ａ）をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸、あるいはイオン交換性層状珪酸塩等が例示され、その具体例としては次の化合物が挙げられる。

【0071】また、ルイス酸、特に触媒成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸、あるいはイオン交換性層状珪酸塩等が例示され、その具体例としては次の化合物が挙げられる。

(a) トリフェニルホウ素、トリス（3，5－ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等の有機ホウ素化合物

(b) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物

40 (b) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物

(c) シリカーアルミナ、アルミナ等の固体酸、成分〔(B) - 3〕イオン交換性層状化合物としては、
50 六方最密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、

CdI₂型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物が挙げられ、その具体例としては、 α -Zr(HAsO₄)₂・H₂O、 α -Zr(HPO₄)₂、 α -Zr(KPO₄)₂・3H₂O、 α -Ti(HPO₄)₂、 α -Ti(HAsO₄)₂・H₂O、 α -Sn(HPO₄)₂・H₂O、 γ -Zr(HPO₄)₂、 γ -Ti(HPO₄)₂、 γ -Ti(NH₄PO₄)₂・H₂O等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0072】上記のイオン性交換性層状化合物は、必要に応じて塩類処理および／または酸処理を行って使用してもよい。塩類処理も酸処理も施されていない状態の、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能である。

【0073】無機珪酸塩としては、粘土、粘土鉱物、ゼオライト、珪藻土等が挙げられる。これらは、合成品を使用してもよいし、天然に産出する鉱物を使用してもよい。粘土、粘土鉱物の具体例としては、アロフェン等のアロフェン族、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、アタパルジャイト、セピオライト、パイゴルスカイト、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、ヒシングル石、パイロフィライト、リョクデ石群等が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。また、人工合成物としては、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライト等が挙げられる。

【0074】上記の無機珪酸塩の中では、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト等のカオリン族、メタハロイサイト、ハロイサイト等のハロイサイト族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライト等の蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、イライト、セリサイト、海緑石等の雲母鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが好ましく、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト等のスメクタイト、パーミキュライト等のパーミキュライト鉱物、合成雲母、合成ヘクトライト、合成サポナイト、合成テニオライトが更に好ましい。これらは特に処理を行うことなくそのまま使用してもよいし、ボールミル、ふるいわけ、等の処理を行った後に使用してもよい。また単独で用いても、2種以上を混合して使

用してもよい。

【0075】上記のイオン交換性層状化合物および無機珪酸塩は、塩類処理および／または酸処理によって、固体の酸強度を変えることができる。また塩類処理は、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体等を形成することにより、表面積や層間距離を変えることができる。即ち、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることができる。

【0076】上記の前処理を行っていない化合物において含有される交換可能な金属の陽イオン40%以上、好ましくは60%以上を、次に示す塩類および／または酸より解離した陽イオンとイオン交換することが好ましい。上記のイオン交換に使用する塩類は、1～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは1～14族原子から成る群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物であり、更に好ましくは2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、Cl、Br、I、F、PO₄、SO₄、NO₃、CO₃、C₂O₄、ClO₄、OOCCH₃、CH₃COCHCOCH₃、OC₂H₅、O(NO₃)₂、O(C₂H₅)₂、O(SO₄)、OH、O₂C₂H₅、OC₂H₅、OOCCH₂CH₃、C₂H₄O₄およびC₆H₅O₇からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。また、これら塩類は2種以上、同時に使用してもよい。

【0077】上記のイオン交換に使用する酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、シュウ酸から選択され、2種以上、同時に使用してもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる方法としては、塩類処理を行った後に酸処理を行う方法、酸処理を行った後に塩類処理を行う方法、塩類処理と酸処理を同時に行う方法がある。なお、酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造のAl、Fe、Mg、Li等の陽イオンの一部を溶出させる効果がある。

【0078】塩類および酸による処理条件は、特に制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1～30重量%、処理温度は室温～使用溶媒の沸点、処理時間は5分～24時間の条件を選択し、被処理化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は一般的には水溶液で用い使用される。上記の塩類処理および／または酸処理を行う場合、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理等の他の化学処理を併用してもよい。このようにして得られる成分④としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に0.3～5cc/g

のものが好ましい。斯かる成分〔(B)-3〕は、通常、吸着水および層間水を含まれむ。ここで、吸着水とは、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。

【0079】本発明において、成分〔(B)-3〕は、上記のような吸着水および層間水を除去してから用いることが好ましい。脱水方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水等の方法が使用される。加熱温度は、層間水が残存しない様な温度範囲とされ、通常100℃以上、好ましくは150℃以上とされるが、構造破壊を生じるような高温条件は好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、脱水乾燥した後の成分〔(B)-3〕の水分含有量は、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有量を0重量%としたとき、3重量%以下であることが好ましい。本発明においては、脱水されて水分含有率が3重量%以下に調整された成分

〔(B)-3〕を用いる場合は、必須成分(A)および後述する任意成分(D)と接触する際にも、同様の水分含有率を保つように取り扱われることが重要である。

【0080】任意成分(C)

任意成分(C)としての微粒子担体は、無機または有機の化合物から成り、通常5μから5mm、好ましくは10μ~2mmの粒径を有する顆粒状ないしは微粒子状の担体である。上記の無機担体としては、例えば、SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、ZnO、等の酸化物、SiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-Al₂O₃-MgO等の複合酸化物等が挙げられる。

【0081】上記の有機担体としては、例えば、エチレン、プロピレン1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、等の炭素数2~14のα-オレフィンの(共)重合体、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素の(共)重合体等から成る多孔質ポリマーの微粒子担体が挙げられる。これらの比表面積は20~1000m²/g、好ましくは50~700m²/gであり、細孔容積は0.1cm³/g以上、好ましくは0.3cm³/g、さらに好ましくは0.8cm³/g以上である。

【0082】成分(D)

任意成分(D)としての、有機アルミニウム化合物の一例は、次の一般式〔VII〕で表される。

【0083】

【化18】

AlR¹³₃・P₃

〔VII〕

【0084】一般式〔VII〕中、R¹³は炭素数1から20の炭化水素基、Pは水素、ハロゲン、アルコキシ基を

示し、aは0より大きく3以下の整数を示す。一般式

〔VII〕で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド等のハロゲン又はアルコキシ含有アルキルアルミニウムが挙げられる。これらの中ではトリアルキルアルミニウムが好ましい。また本発明における触媒においては、成分(D)としてメチルアルミノキサン等のアルミノキサン類等も使用できる。

【0085】本発明におけるオレフィン重合用触媒は、微粒子担体以外の任意成分として、例えば、H₂O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物を含むことが出来る。

【0086】本発明におけるオレフィン重合用触媒において、アルミニウムオキシ化合物、触媒成分(A)と反応して触媒成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物またはルイス酸、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩は触媒成分(B)としてそれぞれ単独に使用される他、これら3成分を適宜組み合わせ使用することが出来る。また、上記の低級アルキルアルミニウム、ハロゲン含有アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリド、アルコキシ含有アルキルアルミニウム、アリールオキシ含有アルキルアルミニウムの1種または2種以上は、任意成分ではあるが、アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物またはルイス酸と併用してオレフィン重合用触媒中に含有させることが好ましい。

【0087】本発明におけるオレフィン重合触媒は、重合槽の内外において、重合させるべきモノマーの存在下あるいは非存在下、上記の成分(A)および成分(B)を、接触させることにより調製することができる。すなわち、成分(A)および成分(B)と必要に応じて成分(D)等を重合槽に別々に導入してもよいし、成分(A)および成分(B)を予め接触させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分(A)および成分(B)の混合物を成分(C)に含浸させた後に重合槽に導入してもよい。また、成分(A)、成分(B)、成分(D)を同時に接触させてから用いても良いし、各成分を逐次的に反応させても良い。

【0088】上記の各成分の接触は、窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20℃から溶媒の沸点の間で行い、特に0℃から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。この様にして調

10

20

30

40

50

製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また洗浄した後に用いてもよい。更には、調製後に必要に応じて新たな成分を組み合わせ用いてもよい。

【0089】また、成分(A)、成分(B)および成分(C)あるいは成分(D)を予め接触させる際、重合させるべきモノマーを存在させて α -オレフィンの一部を重合させる、いわゆる予備重合を行うことも出来る。すなわち、重合前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に重合し、必要に応じて洗浄した予備重合生成物を触媒として用いることもできる。

【0090】この予備的な重合は不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1gあたり、0.01~1000g、好ましくは0.1~100gの重合体が生成するように行うことが望ましい。成分(A)および成分(B)の使用量は任意である。例えば溶媒重合の場合、成分(A)の使用量は遷移金属原子として 10^{-1} ~ 10^{-2} ミリモル/リットル、さらには 10^{-4} ~ 10^{-1} ミリモル/リットル、の範囲内が好ましい。アルミニウムオキシ化合物の場合Al/遷移金属のモル比は通常10~100,000、好ましくは100~20,000、更に好ましくは100~10,000の範囲とされる。一方、成分(B)としてイオン性化合物あるいはルイス酸を用いた場合は、遷移金属に対するこれらのモル比は通常0.1~1,000、好ましくは0.5~100、さらに好ましくは1~50の範囲とされる。

【0091】また、珪酸塩を除くイオン交換性層状化合物または無機珪酸塩と、任意成分(D)の有機アルミニウム化合物を使用する場合も、他の成分(B)と同様に扱うことが出来る。接触方法は、特に限定されないが、次のような方法を例示することができる。

- 成分(A)と成分[(B)-3]を接触させる。
- 成分(A)と成分[(B)-3]を接触させた後に成分(D)を添加する。
- 成分(A)と成分(D)を接触させた後に成分[(B)-3]を添加する。
- 成分[(B)-3]と成分(D)を接触させた後に成分(A)を添加する。

そのほか、三成分を同時に接触させてもよい。

【0092】上記の各成分の接触に際し、任意成分(C)である微粒子担体を共存させてもよく、上記の各成分の接触の後に微粒子担体と接触させてもよい。上記の各成分の使用量は、成分[(B)-3]1gあたり成分(A)は、通常0.0001~10mmol、好ましくは0.001~5mmolであり、成分(D)が0.01~10,000mmol、好ましくは0.1~100mmolである。また、成分(A)中の遷移金属と成分(D)中のアルミニウムの原子比は、通常1:0.0

1~1,000,000、好ましくは1:0.1~100,000である。このようにして調製された触媒は、調製後に洗浄せずに使用してもよく、また洗浄した後に用いてもよい。また、必要に応じて新たに成分(D)を組み合わせ使用してもよい。この際に用いられる成分(D)の量は、成分(A)中の遷移金属に対する成分(D)中のアルミニウムの原子比で1:0~10,000になるように選ばれる。

【0093】重合の前に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロアルカン、スチレン等のオレフィンを予備的に重合し、必要に応じて洗浄したものを触媒として用いることもできる。この予備的な重合は不活性溶媒中で穏和な条件で行うことが好ましく、固体触媒1gあたり、0.01~1,000g、好ましくは0.1~100gの重合体が生成するように行うことが望ましい。

【0094】次に、本発明に係わるプロピレン重合体の製造方法について説明する。本発明においては、前述の触媒と α -オレフィンとを接触させて重合または共重合を行う。本発明における触媒は、溶媒を使用する溶媒重合に適用される他、実質的に溶媒を使用しない液相無溶媒重合、気相重合、熔融重合にも適用される。また、重合方式は、連続重合および回分式重合のいずれであつてもよい。

【0095】溶媒重合における溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性な飽和脂肪酸または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が使用される。重合温度は、通常-78~250℃、好ましくは-20~100℃とされる。本発明の特徴を有する重合体が得られる限りに置いては重合法に制限はない。反応系のオレフィン圧は、特に制限されないが、好ましくは常圧から2000kg·f/cm²、更に好ましくは常圧から50kg/cm²・Gの範囲とされる。また、例えば、温度や圧力の選定または水素の導入などの公知の手段により分子量調節できる。

【0096】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、触媒合成工程および重合工程は、全て精製窒素雰囲気下で行い、溶媒は、MS-4Aで脱水した後に精製窒素でバブリングして脱気して使用した。

(1) MFRの測定：ポリマー6gに熱安定剤(BHT)のアセトン溶液(0.6重量%)6gを添加した。次いで上記ポリマーを乾燥した後、メルトインデクサー(230℃)に充填し、2.16Kg荷重の条件下に5分間放置した。その後、ポリマーの押し出し量を測定し、10分間当たりの量に換算し、MFRの値とした。

(2) 分子量分布の測定: GPCにより得られた重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) (何れもポリプロピレン換算値) の比 (Q値) により決定した。GPC装置は、Waters社製「150CV型」を使用した。溶媒はオルトジクロロベンゼンを使用し、測定温度は135℃とした。

【0097】(3) 融点の測定: DSC (デュボン社製「TA2000型」) を使用し、10℃/分で20~200℃までの昇降温を1回行った後の2回目の昇温時の測定により求めた。

(4) ポリマーの ^{13}C -NMR、 ^1H -NMRの測定
ポリマー (MK-3-93) の ^{13}C -NMRスペクトルは10mm Φ NMR用測定用サンプル管の中で100mgの試料を α -ジクロロベンゼン約2.0mlにロック溶媒である重水素化ベンゼン約0.5mlを加えた溶媒中で完全に溶解させた後、130℃でプロトン完全デカップリング法で測定した。測定条件は、フリップアングル65°、パルス間隔5 T_1 以上 (T_1 はメチル基のスピン格子緩和時間のうち最長の値) を選択した。プロピレン重合体においてメチレン基およびメチン基の T_1 はメチル基より短いので、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は99%以上である。 ^1H -NMRも同じように調製した試料を使い測定した。

【0098】 ^{13}C -NMR化学シフトは頭-尾結合しメチル基の分岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基を21.8ppmとして設定し、他の炭素ピークの化学シフトはこれを基準とした。この基準による化学シフトはテトラメチルシランの信号を0.0ppmとした基準による値、およびヘキサメチルジシロキサンを2.0ppmとした基準による値にほぼ一致する。 ^1H -NMR化学シフトは α -ジクロロベンゼンの高磁場側の信号を6.94ppmとして設定し、他の水素ピークの化学シフトはこれを基準とした。

【0099】実施例-1

Hf/粘土の重合データ

(1) 粘土鉱物の化学処理

硫酸10gと脱塩水90mlから成る希硫酸に10gのモンモリロナイト (クニミネ工業社製「クニピアF」) を分散させ、沸点まで昇温した後に6時間攪拌処理した。その後、回収したモンモリロナイトを脱塩水で十分洗浄し、予備乾燥した後に200℃で2時間乾燥し、化学処理された粘土鉱物が得られた。この化学処理されたモンモリロナイト200mgに、濃度が0.4mol/mlのトリエチルアルミニウムのトルエン溶液0.8mlを加え、室温で1時間攪拌した。その後トルエンで洗浄し、33mg粘土鉱物/mlトルエンのスラリーとした。

【0100】(2) プロピレンの重合

内容積1Lの攪拌式オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウム (東ソー・アクト社製) 0.25mmol

(Al原子換算) を導入した。一方、破裂板付き触媒フィーダーにジクロロジメチルシランジイルビス (2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ハフニウム

1.4mgをトルエンで希釈して導入し、更に実施例1(1)で得られたトリエチルアルミニウム処理したモンモリロナイトを50mg及びトリイソブチルアルミニウム0.015mmol (Al原子換算) を導入した。その後、オートクレーブにプロピレン700mlを導入し、室温で破裂板をカットし、80℃に昇温した後、1時間重合を行った。その結果、16.5gのポリマーが得られた。錯体活性は 1.4×10^4 g-ポリマー/g-錯体、触媒活性は、 0.3×10^3 g-ポリマー/g-触媒、ポリマーのMFRは312 (g/10分)、融点は156.6℃、 M_w は 0.93×10^5 、Qは2.6であった。ポリマーの[mrrm]は6.5モル%、2,1-結合は検出されず、1,3-結合が0.05モル%であった。末端は、

$$[1-Pr-\Delta] = 0.014 \text{モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta] = 0.024 \text{モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta]_{\infty} = 17.7 \text{モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta]_{\infty} = 31.0 \text{モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta] / [i-Bu-\Delta] = 36.4 / 63.6$$

【0101】実施例-2

Hf/MAO低圧の重合データ

内容積1Lの攪拌式オートクレーブ中に、トルエン200mlを導入し、40℃に昇温、メチルアルモキサン (東ソー・アクト社製、MMAO) 38mmol (Al原子換算) 続けてプロピレンを導入した後50℃に昇温し、プロピレン圧を1Kg/cm²に保つ。一方破裂板付き触媒フィーダーに、ジクロロジメチルシランジイルビス (2-イソプロピル、4-フェニル4Hアズレニル) ハフニウム 6mgをトルエンで希釈して導入し、破裂板をカットし、圧を保ちながら4時間の重合操作を行った。この結果、9.2gのポリマーが得られた。錯体活性は 1.0×10^2 g-ポリマー/g-錯体、融点は114.2℃、 M_w は $< 5.6 \times 10^3$ であった。

$$[mrrm] = 7.0 \text{モル\%}, 2,1\text{-結合および}1,3\text{-結合は検出されなかった。}$$

$$[1-Pr-\Delta] = 0.52 \text{モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta] = 0.89 \text{モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta]_{\infty} = 24.5 \text{モル\%}$$

$$[i-Bu-\Delta]_{\infty} = 42.2 \text{モル\%}$$

$$[1-Pr-\Delta] / [i-Bu-\Delta] = 36.7 / 63.3$$

【0102】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、アイソタクチックトリアド分率が高く、特定の構造の末端ビニルを有する重合体を提供するものである。斯かる特徴を有するプロピレン重合体は剛性、耐熱性、成形性、光沢

に優れるにもかかわらず、オレフィン触媒に対する重合性が期待される。

* 【図面の簡単な説明】

* 【図 1】 発明の理解を助けるためのフローチャート図。

【図 1】

